

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-059616
(43)Date of publication of application : 26.02.1992

(51)Int. CI.

C01B 33/34
B01J 29/08
C10G 11/05

(21)Application number : 02-172500

(71)Applicant : SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER
COSMO OIL CO LTD.

(22)Date of filing : 29.06.1990

(72)Inventor : TSUJII MITSUGI
SEKINE NOBUKI
MIMURA YUKIHIRO
MIZUTANI YOSHIHIRO

(54) CRYSTALLINE ALUMINOSILICATE EXCELLENT IN HYDROTHERMAL STABILITY, PRODUCTION THEREOF AND METHOD FOR CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON OIL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a crystalline aluminosilicate, having a new structure, suitable as a catalyst for catalytic cracking of hydrocarbon oils and excellent in hydrothermal stability by applying a thermal load to stabilized Y zeolite under specific conditions.

CONSTITUTION: The aforementioned aluminosilicate has the following properties. (A) 5-15 molar ratio of bulk (SiO₂/Al₂O₃) according to chemical composition analysis, (B) 0.3-0.6 molar ratio of Al in the zeolite skeleton to the whole Al, (C) <25.45Å; unit cell size, (D) ≥0.02 to <1wt.% alkali metal content expressed in terms of oxides, (E) exhibiting characteristic peaks near 50 and 180Å; in pore size distribution and 10-40% pore volume of pores having ≥100Å; pore diameter based on the whole pore volume and (F) with the main X-ray diffraction pattern of Y zeolite. The above-mentioned crystalline aluminosilicate is obtained by burning stabilized Y zeolite at 600-1200°C for 5-30min at ≤20% lowering ratio of the crystallinity thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Best Available Copy

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-59616

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月26日

C 01 B 33/34
B 01 J 29/08
C 10 G 11/05

B 6750-4G
M 6750-4G
6742-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩およびその製造方法ならびにそれを用いる炭化水素油の接触分解法

⑯ 特 願 平2-172500

⑰ 出 願 平2(1990)6月29日

⑱ 発 明 者	辻 井 貢	埼玉県北葛飾郡庄和町金崎1246-78
⑱ 発 明 者	関 根 伸 樹	茨城県猿島郡三和町駒込920-27
⑱ 発 明 者	三 村 幸 弘	埼玉県草加市花栗4丁目20番2-310号
⑱ 発 明 者	水 谷 喜 弘	埼玉県越谷市大沢2856-1-208
⑲ 出 願 人	財団法人石油産業活性化センター	東京都港区麻布台2丁目3番22号
⑲ 出 願 人	コスモ石油株式会社	東京都港区芝浦1丁目1番1号
⑲ 代 理 人	弁理士 加 藤 孝	

明 細 書

1. 発明の名称

水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩およびその製造方法ならびにそれを用いる炭化水素油の接触分解法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 化学組成分析によるペルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5~15、(B) ゼオライト骨格内Alの全Alに対するモル比が0.3~0.6、(C) 単位格子寸法が2.4.4.5 Å未満、(D) アルカリ金属含有量が酸化物換算で0.02重量%以上1重量%未満、(E) 細孔分布において50 Å付近および180 Å付近に特徴的なピークを示し、かつ100 Å以上の細孔容積が全細孔容積の10~40%、(F) Yゼオライトの主要なX線回折パターン、を有することを特徴とする結晶性アルミノケイ酸塩。

(2) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5~15、単位格子寸法が2.4.5.0以上2.4.7.0 Å未満、アルカリ金属含有量が酸化物換算で0.02重量%以上1重量%未満である安定化Yゼオライトを60.0~

1200℃の温度で5~300分間、上記安定化Yゼオライトの結晶化度低下率20%以下で焼成することを特徴とする請求項1に記載の結晶性アルミノケイ酸塩の製造方法。

(3) 請求項1に記載の結晶性アルミノケイ酸塩と無炭酸化合物マトリックスとの混合物を触媒として用いてガソリン範囲以上で沸騰する炭化水素混合物を接触分解することを特徴とする炭化水素油の接触分解法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩およびその製造方法ならびにそれを用いる炭化水素油の接触分解法に関し、さらに詳しくは、安定化Yゼオライトに一定の熱的負荷をかけることにより得られる特定構造を有する水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩に関する。

(従来技術)

一般に石油精製においてはオクタン価の高い接触分解ガソリンを収率よく製造することは最も重

要な課題となっており、その目的でガソリンを製造する為に原油の常圧蒸留あるいは減圧蒸留で得られる軽油留分や常圧蒸留残油及び減圧蒸留残油をXもしくはYゼオライトあるいはUSYゼオライト(超安定Yゼオライト)のような安定化ゼオライトと無機質母体とからなる触媒を用いて接触分解する方法が採用されている。

上記を目的とした触媒についてはすでに多くの技術が提案されており、例えば安定化Yゼオライトに関しては米国特許第3,293,192号、第3,402,996号に開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、安定化Yゼオライトを含有する触媒を用い炭化水素油を接触分解した場合、ガソリン留分中のオレフィン分が多くなったり、あるいは灯・軽油留分であるLCOの収率が低い等の問題点がある。上記問題を解決するためにYあるいは安定化Yゼオライトを希土類金属で修飾した触媒組成物が提供されているがオレフィン量の減少は達成出来てもオクタン価が低下するという欠点があ

る。またマトリックスにシリカ-アルミナ、アルミナ等を使用し、Yあるいは安定化Yゼオライトにこれらを混合しマトリックスにも活性をたせる技術も提供されているが水素の発生、あるいはコークの生成が増加してしまうという欠点がある。

本発明が解決しようとする課題は、オレフィン分が少いにもかかわらずオクタン価が高く、さらに水素の発生とコークの生成を抑制するような炭化水素油の接触分解用触媒組成物およびその製造ならびにそれを用いる炭化水素油の接触分解法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、安定化Yゼオライトに一定の条件下で熱的負荷をかけた結晶性アルミノケイ酸塩が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比、単位格子寸法および細孔分布において特有の値を示す新規な構造を有し、この新規な構造を有する結晶性アルミノケイ酸塩と無機酸化物マトリックスの混合物を用いれば上記課題を解決するのに有効であることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、第1の発明の要旨は、(A) 化学組成分析によるバルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5~15、(B) ゼオライト骨格内Alの全Alに対するモル比が0.3~0.6、(C) 単位格子寸法が24.45Å未満、(D) アルカリ金属含有量が酸化物換算で0.02重量%以上1重量%未満、(E) 細孔分布において50Å付近および180Å付近に特徴的なピークを示し、かつ100Å以上の細孔容積が全細孔容積の10~40%、(F) Yゼオライトの主要なX線回折パターン、を有することを特徴とする結晶性アルミノケイ酸塩に存し、第2の発明の要旨は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5~15、単位格子寸法が24.50以上24.70Å未満、アルカリ金属含有量が酸化物換算で0.02重量%以上1重量%未満である安定化Yゼオライトを600~1200℃の温度で5~300分間、上記安定化Yゼオライトの結晶化度低下率20%以下で焼成することを特徴とする上記第1の発明の

結晶性アルミノケイ酸塩の製造方法に存し、そして第3の発明の要旨は、上記第1の発明の結晶性アルミノケイ酸塩と無機酸化物マトリックスとの混合物を触媒として用いてガソリン範囲以上で沸騰する炭化水素混合物を接触分解することを特徴とする炭化水素油の接触分解法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の結晶性アルミノケイ酸塩の製造において出発原料として使用する安定化Yゼオライトは、いわゆるYゼオライトを高温、水蒸気処理を数回行うことにより得られ、結晶度の劣化に対し耐性を示すものである。

安定化Yゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5~15、単位格子寸法は約24.50以上24.70Å未満、好ましくは約24.50以上24.60Å未満である。

また、アルカリ金属含有量が酸化物換算で約0.02重量%以上1重量%未満、好ましくは、約0.05重量%以上0.8重量%未満であることを特徴とするYゼオライトのことを意味する。

安定化
基本的K
表して組
0.01~1.0
(式中、
イオンま
はその原
使用する
も R_2O
~0.1相
すなわ
は、下記
である。

内で空
が、水
界空気
速度
でもヒ
ヒ
構造を
ましく、
率が約
る条件
安定
-390
Relat
ensil
標準
単位格
とし、
強度比
本発
イトの

安定化Yゼオライトは天然のノージャナイトと基本的には同一の結晶構造を有し、酸化物として表して組成式：

$0.01 \sim 1.0 R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 5 \sim 15 SiO_2 \cdot 5 \sim 8 H_2O$
(式中、RはNa、K又はその他のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンであり、mはその原子価である。)を有する。本発明方法で使用する原料の安定化Yゼオライトは、その中でも R_2O の含有率が低いもので、上記係数が0.01～0.1相当のものである。

すなわち、本発明で用いる安定化Yゼオライトは、下記の特性を有する結晶性アルミノケイ酸塩である。

	範 囲	好ましい範囲
化学組成分析によるバルクの SiO_2/Al_2O_3 モル比	約5以上	約5～15
単位格子寸法(Å)	約24.50以上 24.70未満	約24.50以上 24.60未満
アルカリ金属含有量(重量%) (酸化物換算)	約0.02以上 約1未満	約0.05以上 約0.8未満
全細孔容積に対する100Å以上の細孔容積の割合(%)	約2～8	約2～7

本発明の結晶性アルミノケイ酸塩は、上記安定化Yゼオライトを一定の熱的負荷(以下、「ヒートショック」ということもある。)をかけることにより得ることができる。熱的負荷は、約600～1200℃、好ましくは約600～1000℃の温度で約5～300分間、好ましくは約5～100分間の範囲内で、かつ上記安定化Yゼオライトの結晶化度低下率が約20%以下、好ましくは約15%以下となる条件で焼成すればよい。

温度が低すぎると所望のものが得られず、逆に高温すぎたり、焼成時間が長過ぎるとゼオライトの結晶構造が崩壊する。通常、電気炉または焼成炉

結晶化度低下率(%) =

$$\frac{(\text{安定化Yゼオライトの結晶化度}) - (\text{ヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の結晶化度})}{(\text{安定化Yゼオライトの結晶化度})} \times 100$$

ヒートショックを与えるに際し、試料は上記温度到達後、焼成炉内に入れても良いし、あるいは試料を焼成炉内に置いた後室温から徐々に昇温し所定温度に到達させても良く、昇温速度は特に規定されない。

ヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は、後に、無機酸化物マトリックスと混合して、炭化水素油の接触分解に供せられるが、ヒートショックを与える時期は、この混合前であり、ヒートショックを与える時期をこの混合後にした場合には本発明の特有の効果は得られない。

勿論、この混合後の複合平衡化のための熱処理は、無機酸化物マトリックスの配合後であるし、また苛酷な条件下で行われるためヒートショックとは区別される。

なお、本発明のヒートショック結晶性アルミノ

内で空気または窒素雰囲気下の常圧で焼成を行うが、水蒸気分圧0～0.5気圧の空気あるいは窒素雰囲気下の電気炉中に放置して焼成してもよい。

適度な湿度は脱アルミを起こしやすく、低湿度でもヒートショックを生じさせることができる。

ヒートショック条件下では、ゼオライトの結晶構造を出来るだけ崩壊しないようにすることが望ましく、上記安定化Yゼオライトの結晶化度低下率が約20%以下、好ましくは約15%以下である条件下で行う。

安定化Yゼオライトの結晶化度は、ASTM D-3906(Standard Test Method for Relative Zeolite Diffraction Intensities)法に従って求められる。

標準試料はY型ゼオライト(Si/Al比5.0、単位格子寸法24.58Å、Na₂O量0.3重量%)とし、試験試料と標準試料との相対的X線回折の強度比として求められる。

本発明のヒートショックによる安定化Yゼオライトの結晶化度低下率は、次式から求められる。

ケイ酸塩は、安定化Yゼオライトを熱処理して得られるが、Yゼオライトの熱処理で本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩を直接製造しようとするとは結晶構造が崩壊してしまい目的を達することができない。その理由はつまびらかではないが、Yゼオライトを熱処理してまず安定化Yゼオライトを製し、その状態で結晶構造が落ち着く、すなわち安定化する、のを待ってから改めて熱処理を行うことが必要のためと一応考えられる。

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は、上記方法により得ることができ、新規な構造を有する。

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は、化学組成分析によるバルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約5~15、好ましくは約5~12である。

単位格子寸法は約24.45 Å未満、好ましくは約24.42 Å未満である。単位格子寸法の測定はASTM D-3942/85に準拠し、X線回折のピークを用いて計算することができる。この値が

る。また、骨格外AlすなわちアモルファスのAl比率が高くなることから選択性もアモルファス触媒に近い挙動を示し、水素の発生、コークの生成量およびガソリン中のオレフィン量が増加する。逆に、この割合が大き過ぎると、ガソリン中のオレフィン量は減少するが、触媒の耐水熱性は低下し、またコーク生成量も増加する。

アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属酸化物の含有量は約0.02重量%以上約1.0重量%未満、好ましくは約0.05重量%以上約0.8重量%未満である。結晶性金属ケイ酸塩中にアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属が多量存在すると触媒の分解活性が低下するとともに原料油、特に重質油原料油中に多く含まれている重金属であるニッケル、バナジウム等が付着した場合、活性劣化を引き起こしやすいという問題が生じる。アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属酸化物の含有量が0.02重量%を下回ると結晶構造の崩壊が起きやすく、かつ含窒素炭化水素油を酸分解する際の触媒活性の低下傾向が増大するので好ましくない。

大き過ぎると耐水熱性が悪くなる。

全Alモル比に対するゼオライト骨格内Alの割合は約0.3~0.6、好ましくは約0.35~0.5である。この値は上記化学組成分析による $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比および単位格子寸法から次式(1)~(3)によって算出される(H. K. Beyer et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1985, 81, 2899頁)

$$N_{AL} = (a_0 - 2.425) / 0.000868 \quad (1)$$

a_0 : 単位格子寸法 (nm)

N_{AL} : 単位格子当りのAl原子の数

$$(\text{Si}/\text{Al}) \text{ 計算式} = (192 - N_{AL}) / N_{AL} \quad (2)$$

ゼオライト骨格内Al/全Al

$$= (\text{Si}/\text{Al}) \text{ 化学組成分析} / (\text{Si}/\text{Al}) \text{ 計算式} \quad (3)$$

なお、(2)式は、Yゼオライトの単位格子寸法当りの(Si + Al)の原子数が192個であることから求められる。

バルクの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が同一の場合、全Alに対するゼオライト骨格内Alのモル比が小さ過ぎると酸触媒に必要な触媒活性が失われ

全細孔容積に対する100 Å以上の細孔容積の割合は約10~40%、好ましくは約10~35%である。この割合が少な過ぎると小さい細孔の比重大くなり、分子径の大きなものの反応性が悪くなり、ボトム分岐能が低下し、また、分解後の生成物が活性点よりすみやかに離脱してくくなるため、コーク生成量の増大を招く。逆に多過ぎると大きい細孔の比重大くなり表面積が減少し反応性が悪くなる。

また、本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は細孔分布において、約50 Å付近および約180 Å付近に特徴的なピークを示し、かつYゼオライトの主要なX線回折パターンを有する。細孔分布および細孔容積は、BET表面積測定法と毛管凝縮法を適用することにより求めることができる。

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は、安定化Yゼオライトに一定の熱的負荷をかけることにより得られるが、その大きな特徴は、単位格子寸法が約24.45 Å未満であり、安定化

Yゼオライトと比べて小さく約50 Åを示す点さらにも(Magic)により表示の対結晶性Alを示す(第①は4配位するピークを示し、格子外のAlこのピーク例えばJ. Am. Chem. Soc. 6162に配位のAlの不安定なしかし、

化学組成分析
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
ゼオライト骨格内
モル比
単位格子寸法
アルカリ金属
(酸化物換算)
全細孔容積に
100 Å以上の細孔容積

また、本発明のYゼオライトは結晶性を有する。配第1表の強度が実測値5.61 ± 0.1

表6(4)

焼成温度
550℃
組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

組成
SiO₂/Al₂O₃
式(1)
et al
1985

Yゼオライトの約24.50 Å以上24.70 Å未満と比べて小さくなっていることと細孔分布において約50 Å付近と約180 Å付近に特徴的なピークを示す点である。

さらにもう一つの特徴として、²⁷Al-MAS (Magic Angle Spinning) NMRスペクトルによれば安定化Yゼオライトが2つのピークを示すのに対し(第2図)本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は3つの特徴的なピークを示す(第1図)。第1図および第2図のピーク①は4配位のAlすなわち結晶格子内のAlによるピークを示し、ピーク②は5配位のAlのピークを示し、ピーク③は6配位のAlすなわち結晶格子外のAlによるピークを示す。

このピーク②にあらわれる5配位のAlは、例えばJ. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 6158-6162に記載されているように結晶格子内の4配位のAlから格子外の6配位のAlに移る途中の不安定な状態のAlの形態と思われる。

しかし、ヒートショック後、長時間経過しても

	範囲	好ましい範囲
化学組成分析によるバルクのSiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	約5~15	約5~12
ゼオライト骨格内Al/全Alモル比	約0.3~0.6	約0.35~0.6
単位格子寸法(Å)	約24.45未満	約24.42未満
アルカリ金属含有量(重量%) (酸化物換算)	約0.02以上 約1未満	約0.05以上 約0.8未満
全細孔容積に対する100 Å以上の細孔容積の割合(%)	約10~40	約10~35

また、本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は実質上、第3図に示すX線回折パターンを有する。そのX線回折図は代表例としては下記第1表のような値を有する。すなわち最も強い強度が実測された格子面間隔(d)は14.1 ± 0.2 Å、5.61 ± 0.1 Å、3.72 ± 0.1 Åである。

特開平4-59616(5)

触媒に5配位のAlのピークは存在するが、水和状態になると①と③のピークに遷移し、5配位のピークは検出されなくなる。

ここでいう水和状態とは、空气中、常温で放置して約1週間程度で達する状態をいう。

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は、上記のような、新規な構造を有するため、特にボトムクラッキング性能が良いという特徴を示し、さらに後述するような特有の効果を示したものである。

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の特性を下記に示す。

第 1 表

格子面間隔 d(Å)	相対強度 (I/I ₀)
14.1 ± 0.2	強い
8.6 ± 0.2	強い
7.4 ± 0.1	強い
5.61 ± 0.1	強い
4.70 ± 0.1	強い
4.32 ± 0.1	強い
3.86 ± 0.1	強い
3.72 ± 0.1	強い
3.42 ± 0.1	強い
3.26 ± 0.1	強い
2.98 ± 0.1	強い
2.87 ± 0.1	強い
2.82 ± 0.1	強い
2.72 ± 0.1	強い
2.68 ± 0.1	強い
2.60 ± 0.1	強い
2.56 ± 0.1	強い
2.35 ± 0.1	強い

本発明の接触分解法は上記ヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩と無機酸化物マトリックスとの混合物を用いて炭化水素油を接触分解することにある。

ここで無機酸化物マトリックスとしては、例えばシリカ、アルミナ、ボリア、クロミア、マグネシア、ジルコニア、チタニア、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、クロミア-アルミナ、チタニア-アルミナ、チタニア-シリカ、チタニア-ジルコニア、アルミナ-ジルコニア等、あるいはこれらの混合物であり、モンモリロナイト、カオリン、ヘロイサイト、ペントナイト、アタパルガイト、ボーキサイト等の少なくとも1種の粘土鉱物を含有することも出来る。

上記混合物の製造法は通常の方法によることができ、代表的には適当な無機酸化物マトリックスとして、例えばシリカ-アルミナヒドロゲル、シリカゾルまたはアルミナゾルの水性スラリーを用い、それに上述のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩を加え、よく混合攪拌した後、噴霧乾燥

し、触媒微粒子として得ることができる。

この場合において、混合した触媒組成物中のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩が約5～60重量%、好ましくは約10～50重量%、無機酸化物マトリックスが約40～95重量%、好ましくは約50～90重量%の割合になるように添加して使用することができる。

接触分解は公知の接触分解法により行うことができる。

本発明におけるガソリン範囲以上で沸騰する炭化水素混合物とは、原油の常圧蒸留あるいは減圧蒸留で得られる軽油留分や常圧蒸留残油および減圧蒸留残油を意味し、勿論コーカー軽油、溶剤脱油、溶剤脱油アスファルト、タールサント油、シェールオイル油、石炭液化油をも包含するものである。

商業規模での接触分解は通常垂直に延付けられたクラッキング反応器と再生器とから成り、前記2種の容器に前記触媒を連続的に循環させる。再生器から出てくる熱い再生触媒は分解される油と

混合されてクラッキング反応器の中を上向の方向に運ばれる。その結果、一般に「コーク」と呼ばれる炭素質が触媒上に析出することにより、失活した触媒は分華生成物から分離され、ストリーピング後再生器に移される。分華生成物は、ドライガス、LPG、ガソリン留分および例えば軽質サイクル油(LCO)、重質サイクル油(HCO)およびスラリー油の様な1種又は2種以上の重質留分に分離される。勿論、これら重質留分を反応器に再循環させることにより分解反応をより進めることも可能である。再生器に移された使用済み触媒のコークは空気中で燃焼されることによって再生され、再び反応器に循環される。

運転条件としては、圧力は常圧～5 kg/cm²、好ましくは常圧～3 kg/cm²で、温度は400℃～600℃好ましくは450℃～550℃である。また触媒/原料の重量比は2～20、好ましくは5～15である。

(発明の効果)

本発明によれば安定化Yゼオライトに特定の熱

的負荷をかけたため、新規な構造を有する結晶性アルミノケイ酸塩を得ることができた。このヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩を含有する触媒組成物を用い炭化水素混合物を接触分解することにより、オレフィン分の少ない高オクタン価のガソリンを得ることができる。

さらに、本発明の新規な結晶性アルミノケイ酸塩は、単位格子寸法が小さく、細孔分布において50 Å付近および180 Å付近に特徴的なピークを有し、かつ100 Å以上の細孔容積が全細孔容積の10～40%を有するという特徴的な構成を有するため、灯、軽油に相当する中間留分(LCO)の収率が高く、しかも水素の発生およびコークの生成が少い。本発明の炭化水素油の接触分解法によれば、有用なガソリンおよびLPGが高い選択率で得られ水素やコークの生成を抑制できるという利点を有する。

また、ヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩は水熱安定性に優れるため触媒の寿命も延び、安定した製品収率を得ることが期待できる。

(実施例)
以下
具体的
実施例
SiO₂

量が24.5%
雰囲気、
とにより
触媒を
イトの主
の物性値
原料の安
トショッ
率3.5%
をHZ-1
SiO₂
ゼオラ
単位モ
アルミ

またカオリ
となるよう
ラリーをよ
ーで乾燥後
とする。

(触媒Cの)

実施例1:

Z-2に代

は、上記配

れを触媒Cと

実施例3~4

(マイクロ活

ASTM規

(Micro-a

同一原料油、

特性を試験

調整平衡化の

ーム雰囲気下

油を使用し、

結果を第2表

100 Å以上の細孔容積/全細孔容積、% 25

実施例2

焼成を電気炉で空気雰囲気、水蒸気分圧0.5気圧、600℃で30分間で行った以外は、実施例1と同様の方法で行った。生成物を分析したところYゼオライトの主要なX線回折パターンを示し、かつ下記の物性値を有するものであった。また、結晶性は原料の安定化Yゼオライト100%に対し、ヒートショック後では90%であった(結晶性低下率10%)。細孔分布は、第4図と同様であった。本触媒をHZ-2とする。

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	7
ゼオライト骨格内Al/全Alモル比	0.5
単位格子寸法、Å	24.42
アルカリ金属含有量、wt%	0.2

100 Å以上の細孔容積/全細孔容積、% 32

(触媒A、Bの調製)

得られた生成物の接触分解特性を評価するため、実施例1、2で得られたHZ-1またはHZ-2を最終触媒中の含有量が40wt%になるように、

反応温度 : 500℃

触媒/原料油 : 3.0(重量比)

WHSV : 16h⁻¹

試験時間 : 75秒

なお、マイクロ活性試験は固定床の試験装置で行ったものであり、好ましい条件は本文中に記載した工業的な流動接触分解装置とは必ずしも一致しない。

実施例5～6、比較例2

(ベンチスケールプラント活性試験)

商業規模の接触分解装置をスケールダウンした装置で反応器と触媒再生器とを持った循環式流動床反応装置であるベンチスケールプラントを使用して触媒A～Cの接触分解特性を試験した。触媒はマイクロ活性試験の時と同様に模擬平衡化を行った。原料油には脱炭減圧軽油を使用し、試験条件は下記の通りとした。試験は触媒A、B、Cにつき触媒/原料油4、7、9.5、12.5の条件でそれぞれ行い、得られた結果から、転化率68%を基準にし試験結果の比較を行った。試験結果を

(実施例)

以下に、本発明の内容を実施例と比較例により具体的に説明する。

実施例1

SiO₂/Al₂O₃モル比が7、アルカリ金属含有量が酸化物換算で0.2wt%、単位格子寸法が約24.58Åの安定化Yゼオライトを電気炉で空気雰囲気、常圧下、800℃で10分間焼成することにより水熱安定性に優れた結晶性アルミノケイ酸塩を得た。生成物を分析したところ、Yゼオライトの主要なX線回折パターンを示し、かつ下記の物性値を有するものであった。また、結晶性は原料の安定化Yゼオライト116%に対し、ヒートショック後では112%であった(結晶性低下率3.5%)。細孔分布は第4図に示した。本触媒をHZ-1とする。

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比	7
ゼオライト骨格内Al/全Alモル比	0.4
単位格子寸法、Å	24.38
アルカリ金属含有量、wt%	0.2

またカオリンを最終触媒中の含有量が40wt%となるようにシリカゾルに加えた。次いでこのスラリーをよく混合攪拌した後、スプレードライヤーで乾燥架橋化した。それぞれを触媒A、触媒Bとする。

(触媒Cの調製)

実施例1または2で得られたHZ-1またはHZ-2に代えて安定化Yゼオライトを用いた以外は、上記記載と同様の方法で触媒を調製した。これを触媒Cとする。

実施例3～4、比較例1

(マイクロ活性試験)

ASTM規準の固定床のマイクロ活性試験(Micro-activity Test)装置を使用して、同一原料油、同一測定条件で触媒A～Cの接触分解特性を試験した。試験に先立ち、各供試触媒は模擬平衡化のため800℃で6時間100%スチーム雰囲気下で処理した。原料油には脱炭減圧軽油を使用し、試験条件は下記の通りとした。試験結果を第2表に示す。

第3表に示す。

反応温度 : 500℃
 触媒/原料油 : 4、7、9.5、12.5
 触媒循環量 : 60g/min

第2表および第3表から明らかな通り、触媒A、Bは触媒Cに比べて、オレフィンが少ないにもかかわらず高オクタン価を示す。また、中間留分(LCO)の得率が高く、かつ水素の発生およびコークの生成を抑制することができた。そして本発明の炭化水素油の接触分解法によれば、有用なガソリンおよびLPGが高い選択率で得られ水素やコークの生成を抑制できるという顕著な効果を示す。

第2表

	実施例3	実施例4	比較例1
触媒組成物	A	B	C
マイクロ活性試験結果(重量%)			
水素	0.3	0.3	0.4
C ₁ ~C ₂	0.9	1.1	1.0
LPG	12.9	13.0	13.1
ガソリン	42.2	42.1	41.7
LCO	28.7	28.5	27.1
HCO	13.1	13.0	14.2
コーク	1.9	2.0	2.5
転化率	58.2	58.5	58.7
パラフィン分	35.2	35.4	35.5
オレフィン分	30.2	30.2	31.2
ナフテン分	9.4	9.4	8.5
アロマ分	25.2	25.0	24.8
ガスクロオクタン価	85.6	85.5	85.2

第3表

	実施例5	実施例6	比較例2
触媒組成物	A	B	C
ベンチスケールプラント活性試験(重量%)			
水素	0.2	0.2	0.3
C ₁ ~C ₂	1.4	1.3	1.6
LPG	14.4	14.1	13.7
ガソリン	49.6	49.8	49.0
LCO	21.9	21.6	20.7
HCO	9.7	10.1	11.3
コーク	2.8	2.9	3.4
転化率	68.4	68.3	68.0
パラフィン分	29.5	29.0	24.9
オレフィン分	46.2	46.3	51.4
ナフテン分	8.3	8.8	7.6
アロマ分	16.0	15.9	16.1
CFRオクタン価	92.9	92.8	92.6

耐水熱性の評価

本発明のヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の耐水熱性を下記の条件にて評価した。結果を第4表に示す。

条件

温度 : 500、600、700℃

雰囲気 : スチーム100%

時間 : 1.0 hr

評価項目 :

上記時間経過後の触媒について、(1) 単位格子寸法の変化および、(2) ヘキサンのクラッキング反応における反応速度定数の変化をみた。

なお、ヘキサンのクラッキングは、常圧、500℃、ヘキサンを0.276g/minで5min、触媒量0.3g、0.7gおよび1.0gで流して行った。

第4表

ノケイ酸
 定化Yゼ
 高くなっ
 ラッキン
 定性に優
 4. 図面
 第1図
 塩の、第
 NMRの
 質である
 (ppm)
 図は、本
 ク結晶性
 回折パタ
 最も強い
 14.1±
 Åであり
 得られた
 の細孔分

第 4 表

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	単位格子 寸法 Å	単位格子寸法 Å				ヘキサンのクラッキング反応速度定数の低下率(%)			
		500℃	600℃	700℃	フレッシュ	500℃	600℃	700℃	
HZ-1	7.0	24.38	24.38	24.37	24.35	0.0	11.1	20.6	49.2
安定化Y ゼオライト	5.9	24.58	24.46	24.41	24.40	0.0	40.0	70.9	87.8

第4表の結果からヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩に、SiO₂/Al₂O₃値がほぼ等しい安定化Yゼオライトに比してステーミングの強度が高くなっても、単位格子寸法およびヘキサンのクラッキング反応速度定数の低下が小さく、水熱安定性に優れていることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

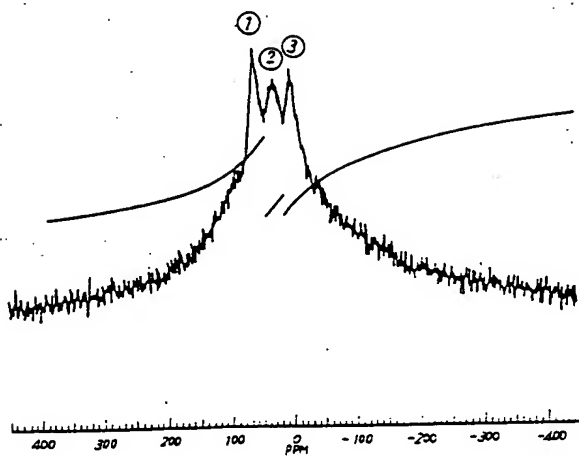
第1図はヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の、第2図は安定化Yゼオライトの²⁷Al-MAS NMRのスペクトルを示し、図中横軸は、標準物質であるAl(NO₃)₃のピークからのシフト値(ppm)を、縦軸はスペクトル強度であり；第3図は、本発明の実施例1で得られたヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の銅K-α線でのX線回折パターンであり、図中、1、2、および3は最も強い回折を示す格子面間隔(d)のピークで各々、 $14.1 \pm 0.2 \text{ Å}$ 、 $5.61 \pm 0.1 \text{ Å}$ 、 $3.72 \pm 0.1 \text{ Å}$ であり；そして第4図は、本発明の実施例1で得られたヒートショック結晶性アルミノケイ酸塩の細孔分布であり、図中横軸は細孔径を、縦軸は

細孔容積を示す。

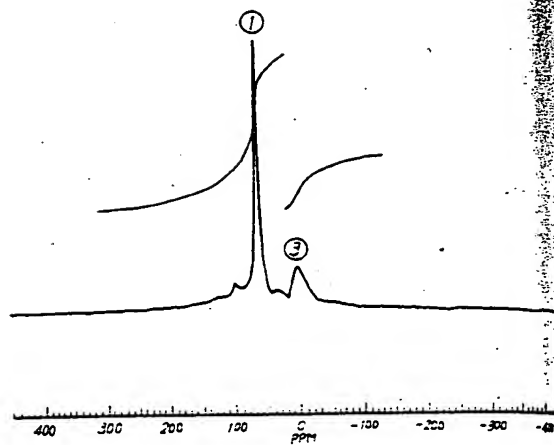
発明者 財団法人石油化学活性化センター
コスモ石油株式会社

代理人 弁理士 加 藤 孝

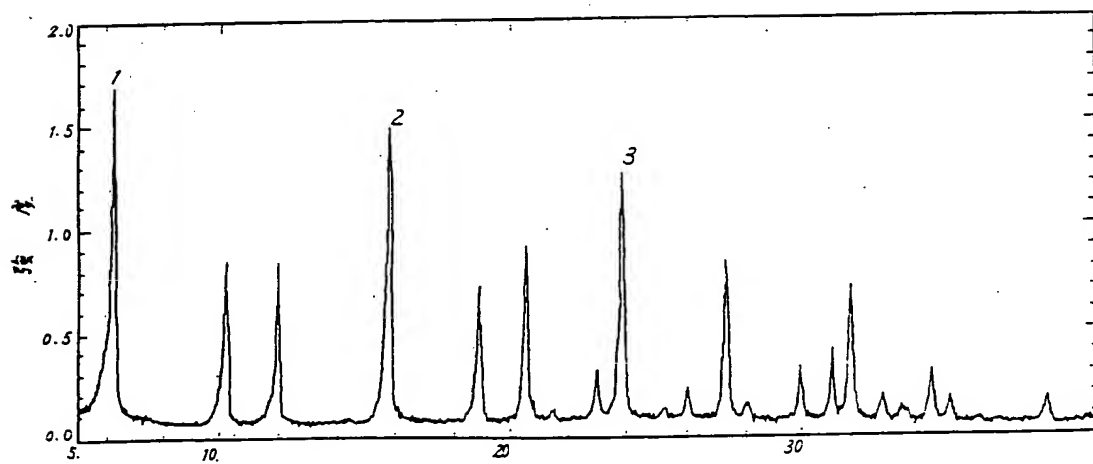
第 1 図



第 2 図

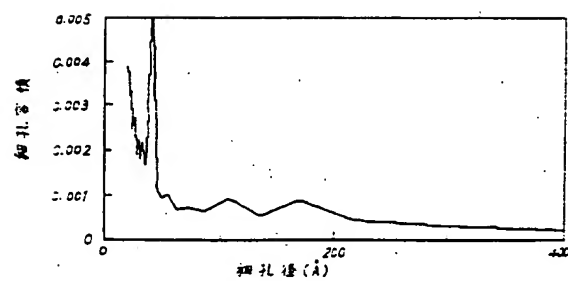


第 3 図



29

第 4 圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.